

MATERIALS THAT CAN BE STRUCTURED, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE

Patent number: WO0210129

Publication date: 2002-02-07

Inventor: MEERHOLZ KLAUS (DE); BAYERL MICHAEL (DE); BIELEFELDT FLORIAN (DE); BRAIG THOMAS (DE); GROSS MARKUS (DE); MUELLER DAVID (DE); NUYKEN OSKAR (DE); SPREITZER HUBERT (DE)

Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE); MEERHOLZ KLAUS (DE); BAYERL MICHAEL (DE); BIELEFELDT FLORIAN (DE); BRAIG THOMAS (DE); GROSS MARKUS (DE); MUELLER DAVID (DE); NUYKEN OSKAR (DE); SPREITZER HUBERT (DE)

Classification:

- International: C07D

- european: C07D305/06; C08G65/18; C08G65/22

Application number: WO2001EP09176 20010801

Priority number(s): DE20001037391 20000801

Also published as:

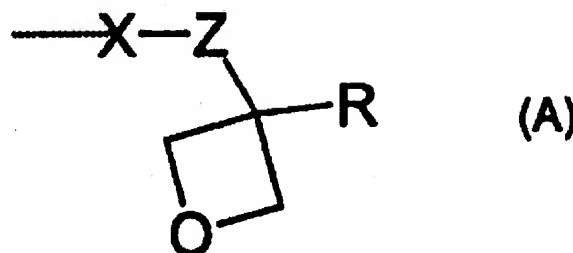
WO0210129 (A3)
US2004054152 (A1)
DE10037391 (A1)

Cited documents:

WO9853510
WO9619792
XP002193425
XP002193426

Abstract of WO0210129

The invention relates to low-molecular or polymeric organic materials wherein at least one H atom is replaced by a group of the formula (A), wherein R is a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxyalkyl, alkoxy or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such a Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, Z represents -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- or a bivalent group -(CR1-R2)_n, wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, X represents a bivalent group -(CR1R2)_n wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and n represents an integer between 1 and 20, preferably between 3 and 10, and particularly between 3 or 6, with the proviso that the number of the groups A is limited by the H atoms that are maximally available, that means that can be



maximally substituted. The invention further relates to the use of said compounds for producing optionally multilayer structured light-emitting diodes, lasers, solar cells, waveguides or integrated circuits.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

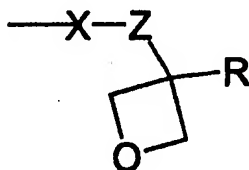
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10129 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09176
- (22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 2001 (01.08.2001) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEERHOLZ, Klaus [DE/DE]; Plinganserstrasse 114b, 81369 München (DE). BAYERL, Michael [DE/DE]; Westring 15, 85586 Poing (DE). BIELEFELDT, Florian [DE/DE]; Kellerweg 4, 86556 Kühbach (DE). BRAIG, Thomas [DE/DE]; Strelitzerstrasse 8, 80809 München (DE). GROSS, Markus [DE/DE]; Keltenstrasse 2, 82054 Sauerlach (DE). MÜLLER, David [DE/DE]; Osterwaldstrasse 65, 80805
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 37 391.7 1. August 2000 (01.08.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIALS THAT CAN BE STRUCTURED, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: STRUKTURIERBARE MATERIALIEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG



(A)

(57) Abstract: The invention relates to low-molecular or polymeric organic materials wherein at least one H atom is replaced by a group of the formula (A), wherein R is a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxyalkyl, alkoxy or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such a Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -O-S-, -CO-, -COO-, -O-CO- or a bivalent group $-(CR_1R_2)_n$, wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl,

alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, X represents a bivalent group $-(CR_1R_2)_n$, wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and n represents an integer between 1 and 20, preferably between 3 and 10, and particularly between 3 or 6, with the proviso that the number of the groups A is limited by the H atoms that are maximally available, that means that can be maximally substituted. The invention further relates to the use of said compounds for producing optionally multilayer structured light-emitting diodes, lasers, solar cells, waveguides or integrated circuits.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind niedermolekulare oder polymere organische Materialien, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (A) ersetzt ist, worin R eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können, Z für -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$, bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkyl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können, X eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$, bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkyl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10, insbesondere 3 oder 6, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Anzahl dieser Gruppen A durch die maximal verfügbaren, d.h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist, sowie deren Verwendung zur Herstellung von gegebenenfalls mehrschichtigen strukturierten Leuchtdioden, Lasern, Solarzellen, Wellenleitern oder integrierten Schaltkreisen.

WO 02/10129 A2



München (DE). NUYKEN, Oskar [DE/DE]; Ignaz-Günther-Strasse 12, 81927 München (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE]; Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Strukturierbare Materialien, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Seit wenigen Jahren existiert ein stark wachsender Bedarf an organischen Materialien, die für den Einsatz in Elektronik-Anwendungen benötigt werden. Typische Anwendungen sind solche in organischen (OLED) oder polymeren Leuchtdioden (PLED) (vgl. z. B. EP-A-0 676 461, WO 98/27136), organischen Solarzellen (vgl. z. B. WO 98/48433, WO 94/05045), organischen Lasern (z. B. WO 98/03566) und auch in organischen Schaltkreisen (ICs) (z. B. WO 95/31833, WO 99/10939).

Die Verwendung von Materialien ist den o. g. Anmeldungen und Patenten und den darin zitierten Literaturstellen beschrieben und wird hier nicht weiter vertieft. Bezüglich der Verwendung werden diese Texte via Zitat als Bestandteil der hier vorliegenden Erfindung betrachtet.

Für die Verwendung in den o. g. Anwendungsgebieten kommen sowohl niedermolekulare, als auch polymere Verbindungen zum Einsatz. Hierbei kommen für die organischen bzw. polymeren Leuchtdioden und Laseranwendungen sowohl aktive Materialien (d. h. lichtemittierende Substanzen), als auch Materialien für weitere Hilfsschichten, d. h. zum Beispiel Ladungstransportschichten mit bestimmten optischen Eigenschaften in Frage.

Für die Verwendung in den Anwendungsgebieten Solarzellen und organische Schaltelemente sind bevorzugt organische Halbleiter bzw. Isolatoren, und damit i. d. R. Ladungstransportmaterialien mit unterschiedlichen Transporteigenschaften, gefordert.

Bei all diesen Anwendungen werden typischerweise im Bereich der hochmolekularen Verbindungen konjugierte oder zumindest teilkonjugierte Polymere eingesetzt. Typische Vertreter konjugierter Polymerer sind Poly-(p-phenylen-vinyl) [PPV] oder Poly-p-phenylen [PPP]. Wenn die PPP-Struktur überwiegend aus

Fluoren-Bausteinen aufgebaut ist, werden diese Materialien auch als Polyfluorene bezeichnet. Wenn die PPP-Struktur überwiegend Spiro-9,9'-bifluoren-Einheiten enthält spricht man auch von Poly-Spiros.

Teilkonjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen solche Substanzen sein, die entweder in der Hauptkette hauptsächlich konjugierte Segmente aufweisen, die von nichtkonjugierten Segmenten unterbrochen sind, bzw. solche, die längere konjugierte Segmente in der Seitenkette besitzen.

Andererseits sind auch niedermolekulare Verbindungen in einigen der o. g. Anwendungsgebieten bereits erfolgreich im Einsatz.

Unter den niedermolekularen Verbindungen haben solche mit aromatischen π -Systemen (Aromaten) besondere Bedeutung erlangt. Neben 2-dimensionalen Aromaten wie z.B. Triphenylen-Derivaten (DE-A-4422332), haben insbesondere Aromaten mit 3-dimensionaler räumlich ausgedehnter Struktur sich als vorteilhaft erwiesen. Typische Vertreter sind Verbindungen, die auf Spirobifluoren (EP-A-676461), Triptycen oder Iptycen (DE-A-19744792) basieren.

Für alle diese Anwendungen gibt es zwar bereits verschiedenartige Substanzen, die Verwendung finden, die Entwicklung derartiger Verbindungen ist jedoch keinesfalls als abgeschlossen zu betrachten.

So ist zum einen ein starker Druck gegeben, die operative Lebensdauer der Verbindungen in den entsprechenden Anwendungen zu erhöhen, zum anderen ist bei entsprechenden Anwendungen auch die Strukturierung ein nicht gelöstes Problem.

Die Strukturierung ist je nach Einsatzgebiet ein sehr wichtiges Kriterium: Bei Displays (basierend auf OLED oder PLED Technologie) müssen beispielsweise die einzelnen Bildpunkte (Pixel) geschaffen werden. Ein ähnliches Problem stellt sich natürlich auch bei der Erzeugung organischer Schaltkreise und teilweise auch bei der Strukturierung von organischen Solarzellen-Pannels bzw. Laser-Arrays. Üblicherweise werden diese Strukturierungen bei den "Zuleitungen", d. h. beispielsweise bei den Elektroden durchgeführt. Dies kann z. B. durch

Schattenmasken nach Art einer Schablone erfolgen; für die industrielle Massenfertigung kann dies jedoch deutliche Nachteile ergeben: Die Masken sind nach ein- oder mehrmaliger Benutzung unbrauchbar durch Belagbildung und müssen aufwendig regeneriert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Strukturierung besteht auch darin, die aktive Schicht (hier: entweder die lichtemittierende Schicht in OLEDs/PLEDs und Lasern bzw. Ladungstransportschichten in allen Anwendungen) direkt strukturiert aufzubringen. Da dies erhebliche Probleme bereitet ist alleine schon aus den Dimensionen verständlich: es müssen Strukturen im Bereich von einigen 10 μm bei Schichtdicken im Bereich von ca. 100 nm bis zu wenigen μm geschaffen werden. Hierzu geeignet könnten eventuell Druckverfahren (wie Off-Set-Drucken, Tintenstrahl-Drucken, o. ä. Techniken) sein, allerdings ist noch kein derartiges Verfahren wirklich produktionstauglich. Ebenfalls wird hier (im Bereich der OLEDs) die oben bereits für die Elektroden geschilderte Maskentechnologie verwendet. Diese bringt hier jedoch deutlich die oben geschilderten Probleme der Belagbildung mit sich.

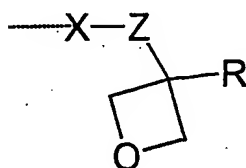
Aus Polym. Materials, Science and Engineering 80, 122 (1999) sind nun mit oxetan-gruppen funktionalisierte N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidine bekannt, die photo-induziert vernetzbar sind. Die vorstehend genannte Klasse von Verbindungen werden als strukturierbare Lochleiter in organischen Leuchtdioden (OLED) eingesetzt, so daß strukturierte OLED erzeugt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, strukturierbare Materialien bereitzustellen, die zur Verwendung in strukturierten Vorrichtungen, wie OLEDs, PLEDs, organischen Lasern, organischen Schaltelementen, und organischen Solarzellen geeignet sind, wobei das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zumindest beibehalten ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß organische Materialien in den oben aufgezählten Anwendungen strukturiert werden können, wenn sie mindestens eine zur Vernetzung befähigte Oxetan-Gruppe enthalten, deren Vernetzungsreaktion gezielt ausgelöst und gesteuert werden kann. Dies kann unter geeigneten

Bedingungen so durchgeführt werden, daß keine Beeinträchtigung der ansonsten vorhandenen Vorrichtungs-Charakteristik eintritt, jedoch damit die Strukturierung deutlich vereinfacht wird bzw. überhaupt erst möglich gemacht wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher niedermolekulare oder polymere organische Materialien, die in den oben genannten elektronischen Anwendungen Verwendung finden, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (A) ersetzt ist,



(A)

worin

- R eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,
- Z für -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$ - bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,
- X eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$ - bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können, und

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10, insbesondere 3 oder 6, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Anzahl dieser Gruppen A durch die maximal verfügbaren, d.h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist.

Bei den erfindungsgemäßen Elektronik-Materialien handelt es sich um Elektrolumineszenz- bzw. Lasermaterialien wie

- A) Homo- oder Copolymere auf Basis von PPV oder Poly-Fluorenen oder Poly-Spiro
 - B) Niedermolekulare Verbindungen mit 3-dimensionaler Spirobifluoren-Struktur,
 - C) Niedermolekulare Verbindungen mit 3-dimensionale Triptycen-Struktur
 - D) Niedermolekulare Verbindungen mit 2-dimensionaler Triphenylen-Struktur
 - E) Derivate des Perylen-tetra-carbonsäure-diimids
 - F) Derivate des Chinaciridons
 - G) organische Lanthanoid-Komplexe
 - H) Derivate des Aluminium-tris-chinoxalinats
 - I) Oxadiazol-Derivate
- oder um Lochleiter wie
- J) Polystyrole, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, die Derivate des Tetra-arylbenzidins in der Seitenkette tragen,
 - K) Niedermolekulare Verbindungen mit 2-dimensionaler Triphenylen-Struktur
- oder um Elektronenleiter wie
- L) Derivate des Aluminium-tris-chinoxalinats
 - M) Oxadiazol-Derivate

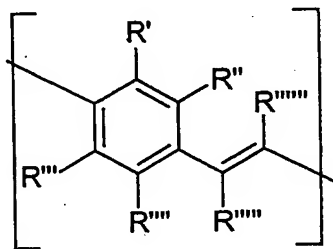
Der Oxetan-Gehalt wird definiert durch das molare Verhältnis von Oxetan-Ringen bezogen auf die Gesamtheit von organischen Ringen, d.h. einschließlich der Oxetan-Ringe in der jeweiligen Struktur. Diese läßt sich im allgemeinen durch analytische Methoden bestimmen. Eine der bevorzugten Methoden neben der IR-Spektroskopie ist die Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR).

Ringe im Sinne der Erfindung sind cyclische Strukturelemente gebildet aus mindestens drei Ringatomen mit der Maßgabe, daß mindestens zwei C-Atome

enthalten sind (The Ring Index, Patterson and Capell, Reinhold Publishing Company, 1940 und Handbook of Chemistry and Physics, 62nd ed.1981, C-48).

Der Oxetan-Gehalt kann in weiten Bereichen von 0,01 bis 0,6 variiert werden. Im unteren Bereich werden niedrige Vernetzungsgrade erzielt, die relativ weiche, gummi-elastische bis gelartige Schichten ergeben. Im oberen werden hohe Vernetzungsdichten erreicht mit duroplast-artigen Eigenschaften, wie z.B. Bakelite.

A1) Die Homo- und Copolymere des PPVs enthalten ein oder mehrere Struktureinheiten der Formel (B), wobei mindestens ein H-Atom im Polymer durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt sind.



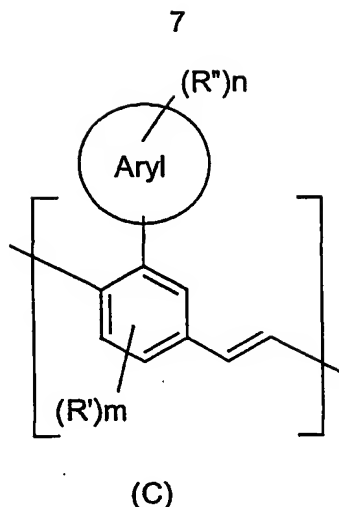
(B)

Die Substituenten R' bis R'''' sind dabei gleich oder verschieden H, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann.

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H.

A⁻: ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

Bevorzugt sind hierbei PPVs gemäß WO 98/27136, die in Formel (C) wiedergegeben sind.



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Aryl: eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R', R'': gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, CN, F, Cl oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann;

R¹, R², R³, R⁴: gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H.

A⁻: ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

m: 0, 1 oder 2;

n: 1, 2, 3, 4 oder 5.

Besonders bevorzugt sind Polymere, bestehend hauptsächlich aus Wiederholeinheiten der Formel (C).

Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin auch Copolymere, bestehend im wesentlichen aus, besonders bevorzugt bestehend aus Wiederholeinheiten der Formel (I) und weiteren Wiederholeinheiten, welche bevorzugt ebenso Poly(arylenvinyl)-Strukturen, besonders bevorzugt 2,5-Dialkoxy-1,4-

phenylenvinylstrukturen enthalten, wobei die Alkoxygruppen vorzugsweise geradkettig oder verzweigt sind und 1 bis 22 C-Atome enthalten.

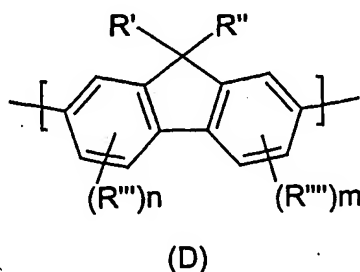
Copolymere im Sinne der Erfindung umfassen statistische, alternierende, reguläre sowie blockartige Strukturen.

Ebenso bevorzugt sind Polymere, enthaltend Wiederholeinheiten der Formel (C), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- Aryl ist Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl und 2-(1,3,4-Oxadiazol)yl;
- R' ist gleich oder verschieden, CN, F, Cl, CF₃ oder eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;
- R'' ist gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen;
- n ist 0, 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 0, 1 oder 2.

Die Herstellung derartiger Polymere ist in WO 98/27136 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Polymere kann durch das einpolymerisieren entsprechender Monomere, die die Oxetangruppierung der Formel (A) tragen, erfolgen.

A2) Die Homo- und Copolymere des Polyfluorene enthalten ein oder mehrere Struktureinheiten der Formel (D), wobei mindestens ein H-Atom im Polymer durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt sind.



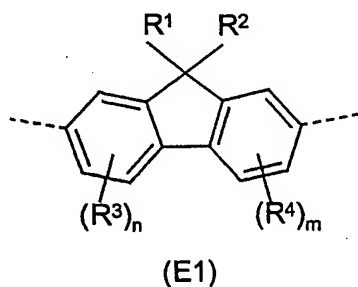
Die Substituenten R^1 bis R^{IV} sind dabei gleich oder verschieden H, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^1 substituiert sein kann.

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H.

A⁻: ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

n, m: 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0 oder 1.

A2.1) Bevorzugt sind dabei Strukturen gemäß DE-A-19846767 die im folgenden aufgeführt sind. Diese Polymere enthalten neben Struktureinheiten gemäß Formel (E1)



worin

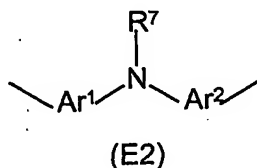
R^1, R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₀-Heteroaryl, C₅-C₂₀-Aryl, F, Cl, CN; wobei die vorstehend genannten Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein können oder auch Cycloalkyle darstellen, und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N-R⁵ oder auch C₂-C₁₀-Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 beide gleich und dabei ungleich Wasserstoff oder Chlor sind; weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 voneinander verschieden und auch von Wasserstoff verschieden sind;

R^3, R^4 gleich oder verschieden H, C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{20} -Heteroaryl, C_5-C_{20} -Aryl, F, Cl, CN, SO_3R^5 , NR^5R^6 ; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder C_2-C_{10} -Aryle bzw. Heteroaryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können,

R^5, R^6 gleich oder verschieden H, C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{20} -Heteroaryl, C_5-C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch C_2-C_{10} -Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, und

m, n jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 ist,

noch Struktureinheiten der Formel (E2)



worin

Ar^1, Ar^2 mono- oder polycyclische aromatische konjugierte Systeme mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, bei denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, und welche mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können. Es ist dabei durchaus möglich bzw. teilweise sogar bevorzugt, daß die Aromaten Ar^1 und Ar^2 durch eine Bindung oder ein weiteres substituiertes oder unsubstituiertes C-Atom bzw. Heteroatom miteinander verknüpft sind und somit einen gemeinsamen Ring bilden.

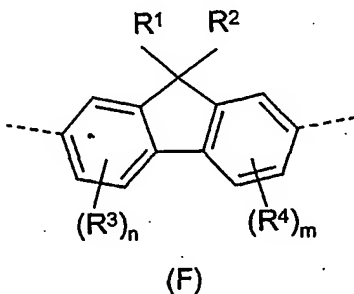
R^7 gleich oder verschieden C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{20} -Heteroaryle oder C_5-C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch einfache Aryle ersetzt

sein, wobei die vorstehend genannten Aryle/Heteroaryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden die Struktureinheiten der Formel (E2) von folgenden Grundkörpern abgeleitet:

- Diphenylaminderivate, die in 4,4'-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Phenothiazin- bzw. Phenoxazinderivate, die in 3,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Carbazolderivate, die in 3,6-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Dihydrophenazinderivate, die in 2,6- bzw. 2,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind;
- Dihydroaciridinderivate, die in 3,7-Stellung ins Polymer eingebaut sind.

A2.2) Ebenso bevorzugt sind dabei Strukturen gemäß DE-A-19846766, die im folgenden aufgeführt sind. Diese Polymere enthalten Struktureinheiten gemäß Formel (F)



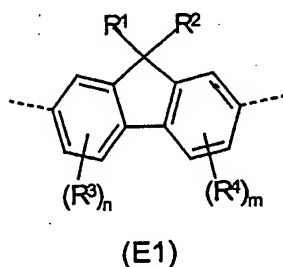
worin

R^1 , R^2 zwei verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_2 - C_{40} -Aryl bzw. Heteroaryl darstellen; wobei die vorstehend genannten Aryle bzw. Heteroaryle mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können; verschiedenartig sollen die Aryle bzw. Heteroaryle im Sinne dieser Erfindung bereits sein, wenn sie sich durch die Art oder Stellung von Substituenten unterscheiden, R^3 , R^4 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Aryl, F, Cl, CN, SO_3R^5 , NR^5R^6 ; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch einfache Aryle ersetzt

sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, R^5 , R^6 gleich oder verschieden H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder auch einfache Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, und m, n jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 ist.

Ganz besonders bevorzugt stehen R^1 , R^2 für zwei verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_5 - C_{40} -Aryl, C_2 - C_{40} -Heteroaryl; wobei die vorstehend genannten Aryle bzw. Heteroaryle mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können.

A2.3) Ebenso bevorzugt sind dabei Strukturen gemäß DE 19846768.0, die im folgenden aufgeführt sind. Dies sind Polyfluorene, die neben Einheiten gemäß Formel (E1)



worin

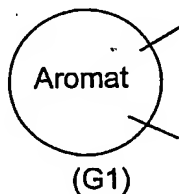
R^1 , R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Aryl bzw. -

Heteroaryl, F, Cl, CN; wobei die vorstehend genannten Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein können oder auch Cycloalkyle darstellen, und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, N- R^5 oder auch einfache Aryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren Substituenten R^3 substituiert sein können. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 beide gleich und dabei ungleich Wasserstoff oder Chlor sind. Weiterhin bevorzugt sind

Verbindungen, bei denen R^1 und R^2 voneinander verschieden und auch von Wasserstoff verschieden sind;

R^3 , R^4 gleich oder verschieden C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Aryl bzw. -Heteroaryl, F, Cl, CN, SO_3R^5 , NR^5R^6 ; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch einfache Aryle ersetzt sein können, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, R^5 , R^6 gleich oder verschieden H, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Aryl; dabei können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein oder auch Cycloalkyle darstellen; und einzelne, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen des Alkylrestes durch O, S, C=O, COO, $N-R^5$ oder auch einfache Aryle ersetzt sein, wobei die vorstehend genannten Aryle mit einem oder mehreren nichtaromatischen Substituenten R^3 substituiert sein können, und

m, n jeweils eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 ist, auf jeden Fall noch Struktureinheiten gemäß Formel (G1)



enthalten, worin

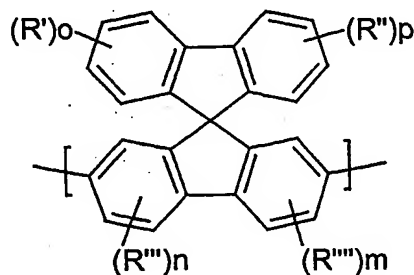
Ar(omat) ein mono- oder polycyclisches aromatisches konjugiertes System mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein können, und dessen Verknüpfungsstellen so gewählt sind, daß sich entlang der Polymerhauptkette ein Winkel ungleich 180° , vorzugsweise kleiner 120° , insbesondere bevorzugt kleiner 90° ergibt.

Besonders bevorzugt sind hier Polymere enthaltend mindestens 1 Mol-%, vorzugsweise 2 Mol-% bis 50 Mol-%, an Struktureinheiten (eine oder mehrere verschiedene) der Struktureinheit (G1).

Die Herstellung derartiger Polymere ist in DE-A-19846767, DE-A-19846766 und DE-A-19846768 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender

erfindungsgemäßer Polymere kann durch das einpolymerisieren entsprechender Monomere, die die Oxetangruppierung tragen, erfolgen.

A3) Die Homo- und Copolymere des Poly-Spiros enthalten ein oder mehrere Struktureinheiten der Formel (H), wobei mindestens ein H-Atom im Polymer durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt sind.



(H)

Die Substituenten R¹ bis R^{'''} sind dabei gleich oder verschieden H, CN, F, Cl oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 40 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann.

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H.

A⁻: ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

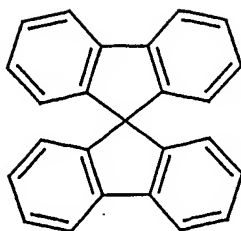
n, m, o, p 0, 1, 2, oder 3, bevorzugt 0, 1 oder 2.

Bevorzugte Ausführungsformen der Poly-Spiros sind in (US-A-5621131) enthalten.

Die Herstellung derartiger Polymere ist in US-A-5621131 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Polymere kann durch das einpolymerisieren entsprechender Monomere, die die Oxetangruppierung tragen, erfolgen.

B) Die niedermolekularen Verbindungen mit 3-dimensionaler Spirobifluorenstruktur bestehen aus Struktureinheiten der Formel (I1)

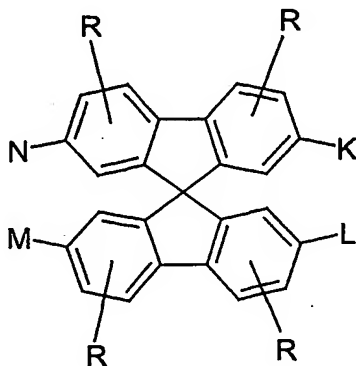
15



(I1)

wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können und wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

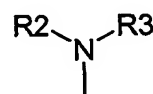
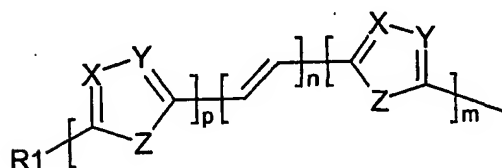
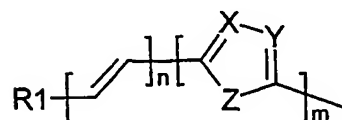
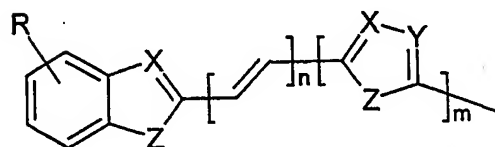
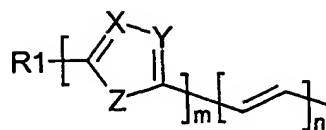
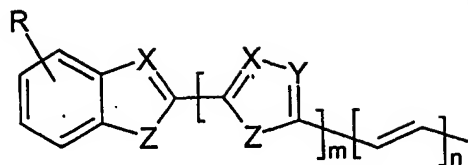
Bevorzugt werden hier Verbindungen gemäß EP-A-0676461 verwendet, wie diese in Formel (I2) wiedergegeben sind,



(I2)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

K, L, M, N sind gleich oder verschieden

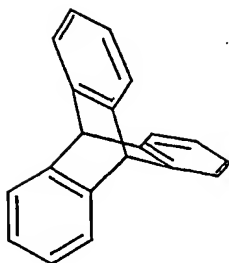


- R kann, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie K, L, M, N haben oder ist -H, eine lineare oder verzweigte Alkyl, Alkoxy oder Estergruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -CN, -NO₂, -NR²R³, -Ar oder -O-Ar;
- Ar ist Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, wobei jede dieser Gruppen einen oder zwei Reste R tragen kann,
- m, n, p sind 0, 1, 2 oder 3;
- X, Y sind gleich oder verschieden CR, N;
- Z ist -O-, -S-, -NR¹-, -CR¹R⁴-, -CH=CH-, -CH=N-;
- R¹, R⁴ können, gleich oder verschieden, die gleichen Bedeutungen wie R haben
- R², R³ sind gleich oder verschieden H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen, -Ar, 3-Methylphenyl.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist in EP 676461 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome durch die Oxetangruppierung gemäß Formel (A) erfolgen.

C) Die niedermolekularen Verbindungen mit 3-dimensionaler Triptycenstruktur bestehen aus Struktureinheiten der Formel (J)

17



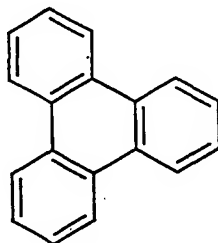
(J)

wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können und wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Bevorzugt werden hier Verbindungen gemäß DE-A-19744792 verwendet.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist in DE-A-19744792 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome durch die Oxetangruppierung gemäß Formel (A) erfolgen.

D) Die niedermolekularen Verbindungen mit 2-dimensionaler Triphenylenstruktur bestehen aus Struktureinheiten der Formel (K)



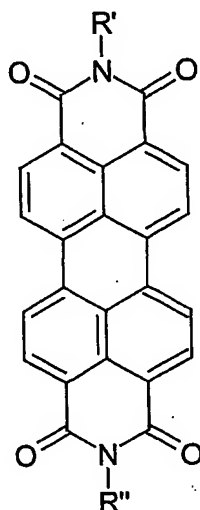
(K)

wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Bevorzugt werden hier Verbindungen gemäß DE-A-4422332 verwendet.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist in DE-A-4422332 eingehend beschrieben. Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome durch die Oxetangruppierung gemäß Formel (A) erfolgen.

E) Die Derivate des Perylen-tetracarbonsäure-dilimids bestehen aus Struktureinheiten der Formel (L)



(L)

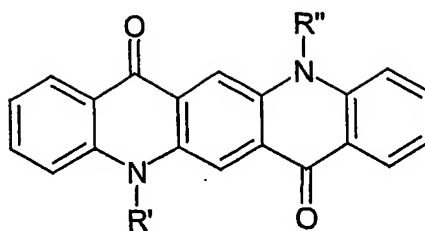
wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert sein können und wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Diese Substituenten können dabei analog zu R', R'' gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann. Des weiteren können die von R' und R'' verschiedenen Substituenten auch noch CN, F und Cl bedeuten.

Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome durch die Oxetangruppierung gemäß Formel (A) erfolgen.

F) Die Derivate des Chinaciridon bestehen aus Struktureinheiten der Formel (M)

19



(M)

wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert sein können und wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Die Substituenten können dabei analog zu R', R'' gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann. Desweiteren können die von R' und R'' verschiedenen Substituenten auch noch CN, F und Cl bedeuten.

Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome durch die Oxetangruppierung gemäß Formel (A) erfolgen.

G) Die organischen Lanthanoiden-Komplexe bestehen aus Struktureinheiten der Formel (N)



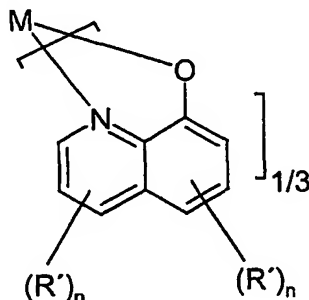
(N)

Die Substituenten R' können gleich oder verschieden Carboxylaten, Ketonaten, 1,3-Diketonaten, Imiden, Amiden, Alkoholaten sein, wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Die Anzahl der Liganden hängt vom jeweiligen Metall ab. Bevorzugt sind hier die organischen Komplexe des Europiums, Gadoliniums und des Terbiums, besonders bevorzugt diejenigen des Europiums.

Die Herstellung entsprechender erfindungsgemäßer Verbindungen kann durch das Ersetzen entsprechender Substituenten oder H-Atome in den Substituenten durch die Oxetangruppierung der Formel (A) erfolgen.

H) Die Derivate des Metall-chinoxalins bestehen aus Struktureinheiten der Formel (O)



(O)

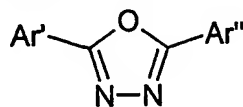
wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander mit Resten R' substituiert sein können,

M steht für Aluminium, Zink, Gallium, Indium, bevorzugt Aluminium; n steht für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3.

Die Substituenten der Benzogruppe R' können dabei gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, - NR^1 -, - $(NR^2R^3)^+$ - A^- , oder - $CONR^4$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R' substituiert sein kann. Desweiteren können die von R' und R'' verschiedenen Substituenten auch noch CN, F und Cl bedeuten.

Die erfindungsgemäße Oxetangruppe gemäß Formel (A) kann nun entweder ein H-Atom an einem der Chinoxalinringe ersetzen, oder auch an einem anderen Liganden R' sitzen, der einen der Chinoxalin-Liganden ersetzt.

I) Die Derivate des Oxadiazols bestehen aus Struktureinheiten der Formel (P)



(P)

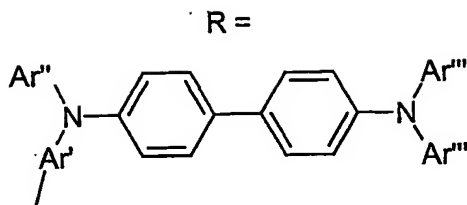
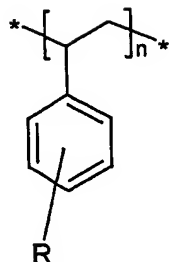
wobei Ar' und Ar'' gleich oder verschieden einem substituierten oder unsubstituierten Aromaten oder Heteroaromaten mit 4 bis 14 C-Atomen sein kann wobei mindestens ein H-Atom durch einen Substituenten gemäß Formel (A) ersetzt ist.

Bevorzugt ist Ar' und Ar'' gleich oder verschieden Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl.

Die möglichen Substituenten sind gleich oder verschieden, CN, F, Cl, CF₃ oder eine geradkettige, cyclische oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

Die erfindungsgemäße Oxetangruppe gemäß Formel (A) kann nun entweder ein H-Atom an einem der Arylringe ersetzen, oder auch an einem der Substituenten der Arylringe sitzen.

J) Polymere (Polystyrole) die Tetraaryl-benzidin-einheiten in der Seitenkette tragen, bestehen aus Struktureinheiten der Formel (Q) bzw. analogen Verbindungen bei anderen Polymergrundgerüsten (Polyacrylate, Polyamide, Polyester)



(Q)

wobei Ar', Ar'', Ar''' und Ar'''' gleich oder verschieden einem substituierten oder unsubstituierten Aromaten oder Heteroaromaten mit 4 bis 14 C-Atomen sein kann

Bevorzugt ist Ar', Ar'', Ar''' und Ar'''' gleich oder verschieden Phenyl, 1- bzw. 2-Naphthyl, 1-, 2- bzw. 9-Anthracenyl, 2-, 3- bzw. 4-Pyridinyl, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 3- bzw. 4-Pyridazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Thiophenyl, 2- bzw. 3-Pyrrolyl, 2- bzw. 3-Furanyl.

Die möglichen Substituenten sind gleich oder verschieden, CN, F, Cl, CF₃ oder eine geradkettige, cyclische oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

Diese Tetraaryl-Benzidin-Gruppe ist nun über einen Spacer, bevorzugt eine C1 bis C6 Alkyl-, Alkoxy- oder Estergruppierung mit der Polymer-Hauptkette verbunden.

Die erfindungsgemäße Oxetangruppe gemäß Formel (A) kann nun entweder ein H-Atom an einem der Arylringe ersetzen, oder an einem der Substituenten der Arylringe sitzen, oder auch an einem weiteren einpolymerisierten Monomer, welches keine Tetraaryl-Benzidin-Einheit trägt.

Die oben geschilderten Substanzen können nun als Reinstoff oder auch in Mischung untereinander bzw. auch mit anderen Hilfsstoffen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Abmischungen oder Formulierung enthaltend die erfindungsgemäßen Materialien und zugesetzte Hilfsstoffe, wie Initiatoren, und gegebenenfalls Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Retarder, Inhibitoren, Reaktiv-Verdünner etc.

Den erfindungsgemäßen Materialien werden mindestens ein Photoinitiator oder ein Photo-Initiator-System zugemischt. Die Konzentration wird typischerweise im Bereich 0.1 bis 1.0 Gew.-% bezogen auf die erfindungsgemäße Verbindung/Polymer gewählt. Durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung wird eine Säure erzeugt, die durch kationische, ringöffnende Polymerisation eine Vernetzungsreaktion auslöst.

Durch strukturierte Bestrahlung kann so ein Muster von Bereichen mit vernetztem und Bereichen mit unvernetztem Material erhalten werden. Durch geeignete Operationen (z. B. Spülen mit geeigneten Lösemitteln), können dann die Bereiche mit unvernetztem Material entfernt werden. Dies führt zu der gewünschten Strukturierung.

Insofern die Vernetzung größerer Flächen gewünscht ist, kann nach Filmbildung die Vernetzung durch Aufbringen einer Säure initiiert werden.

Ein weiterer vorteilhafter und erfindungsgemäßer Effekt ist, daß durch die Vernetzung die mechanische und thermische Stabilität der mit den erfindungsgemäßen Materialien erzeugten Schichten steigt. Dies führt dazu, daß die Vorrichtungen, welche erfindungsgemäße – vernetzte – Materialien enthalten, deutlich langlebiger unter entsprechenden Bedingungen (z. B. thermische Beanspruchung, mechanischer Streß) sind. Dieser Effekt ist ausgeprägter, je höher der Vernetzungsgrad ist.

Hierdurch ist die nachfolgende Aufbringung der verschiedenen Schichten nach erfolgter Vernetzung erfolgen. So kann beispielsweise eine bereits vernetzte Schicht als Substrat zur Abscheidung von weiteren Stoffen aus der flüssigen Phase erfolgen. Der hierdurch erzielte Schichtaufbau kann bei gezielter Auswahl von Materialien mit unterschiedlichen optischen Brechungsindices als Wellenleiter genutzt werden.

Vorzugsweise wird der Emitter aus der Lösung auf eine bereits vernetzte Schicht eines Lochleiters oder Elektronenleiters aufgebracht werden. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Materialien ist die Herstellung mehrschichtiger Devices, unter Verwendung von löslichen aktiven Materialien, möglich.

Die Strukturierung erfolgt – wie oben beschrieben – durch Bestrahlung. Dies ist ein Standardprozeß in der heutigen Elektronik-Industrie und kann beispielsweise durch Bestrahlung mit Lasern oder durch flächige Bestrahlung durch eine entsprechende Maske erfolgen. Diese Maske birgt, im Gegensatz zum oben nachteilig geschilderten, keine Gefahr der Belegung, da hier ja nur Strahlung und kein Materialfluß durch die Maske zu verzeichnen ist.

Die laterale Positionierung ist im Falle des Lasers als Quelle entweder durch Bewegung des Substrats, der Lichtquelle selbst oder durch optische Hilfsmittel möglich. Ein mögliches Hilfsmittel zur Substrat-Bewegung ist ein XY-Tisch der durch Schrittmotoren angetrieben wird. Optische Hilfsmittel können Spiegel sein. Besonders einfach und schnell ist die Strukturierung mittels Schattenmaske, die mit einer flächigen Lichtquelle, z.B. einer Hg-Höchstdrucklampe bestrahlt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die Schichten, die durch Vernetzung entstehen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine strukturierte organische Elektronik-Vorrichtung, im Sinne dieser Erfindung, mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Materialien der Formel (A) hergestellt wurde.

Der allgemeine Aufbau für derartige Vorrichtungen ist oben beschrieben, im einzelnen sei hier nochmals aufgeführt:

- (i) OLEDs und PLEDs analog EP 676 461 und WO 98-27136 und der darin zitierten Literatur.
- (ii) Organische Solarzellen analog WO 94-05045 und WO 98-48433 und der darin zitierten Literatur.
- (iii) Organische Laser analog WO 98-03566 und der darin zitierten Literatur.

- (iv) Organische Schaltkreise (ICs) analog WO 95-31833 und WO 99-10939 und der darin zitierten Literatur.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Teil A: Synthese der Monomere: Monomere für Einheiten gemäß Formel (D)
(Fluorene)

Beispiel M1: Herstellung von 9-(2,5-Dimethylphenyl)-9-(4-oxymethylen{2-[(3-ethyloxetan)-3-yl]}phenyl)-2,7-dibromfluoren (M1)

In einem 50 ml Vierhalskolben wurden 808 mg (6 mmol) 2-Ethyl-2-chloromethyloxetan (siehe Chemphyschem. 2000, 207), 345 mg (5.2 mmol) KOH (85%ig) 2.60 g (5 mmol) 9-(2,5-Dimethylphenyl)-9-(4-hydroxyphenyl)-2,7-dibromfluoren (Siehe WO 00/22026) vorsichtig mit KOH versetzt und auf 150°C erhitzt. Dann wurden weitere drei Portionen von je 808 mg (je 6 mmol) 2-Ethyl-2-chloromethyloxetan über zwei Stunden zugegeben und das Gemisch bei dieser Temperatur noch weitere 2 h nachgerührt. Die Reaktion wurde durch DC (Hexan/CHCl₃ 1:1) verfolgt.

Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur mit 50 ml Wasser versetzt. Dann wurde mit Essigester (50 ml) versetzt. Es fiel ein weißer Feststoff aus, der sich weder in der wässrigen noch in der organischen Phase löste. Er wurde abgesaugt. Man erhielt nach Trocknen im Vakuum 2.2 g (3.55 mmol, 71%) des Monomere M1, welches lt. ¹H NMR > 99%ig war.

¹H NMR (Benzol-d₆, 400 MHz): 7.72 (dd, 2 H, J = 2.0, 0.8, Fluoren H1/H8); 7.28 (dd, 2 H, J = 2.0, 7.8, Fluoren H3/H6); 7.21 (br. s, 1 H, H-6" Phenyl); 7.06 (d mit Fs., 4 H, J = 8.0 Hz, H-Phenyl); 6.88–6.80 (m, 2 H, H3", H4"); 6.47 (d mit Fs., 2 H, j, 7.7 Hz, Fluoren H4/H5), 4.35 (d, J = 7.2 Hz, 2 H Oxetan); 4.25 (d, J = 7.0 Hz, 2 H Oxetan); 3.55 (s, 2H, OCH₂); 2.01 (s, 3H, CH₃); 1.55 (q, 2H, J = 6.8 Hz, CH₂-Ethyl); darunter bei 1.54 (s, 3H, CH₃); 0.61 (t, J = 6.8 Hz, CH₃-Ethyl).

Beispiel M2: Herstellung von 9-(2,5-Dimethylphenyl)-9-{6-[(3-methyloxetan)-3-yl)methoxy]-hexoxy}-2,7-dibromfluoren (Monomer M2)

Analog Beispiel M1 wurden 2.22 g (5 mmol) 9-(2,5-Dimethylphenyl)-9-hydroxy-2,7-dibromfluoren (Siehe WO 00/22026) mit 2.65 g (2 eq) (6'-Bromhexyloxy-3-methyl)-3-methyloxetan (siehe Polym. J. 1993; 25, 1283) bei 50°C für 23 h umgesetzt. Man erhielt 2.04 g (3.25 mmol, 65%) des Monomeren M2, welches lt. ^1H NMR > 98%ig war.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 7.50 2 (br. s, 7 H, Fluoren-H, H6); 7.06 (d, 1 H, J = 8.0 Hz, H-3'); 6.88 (d, 1 H, J = 8.0 Hz, H-4'); 4.38 (d, J = 7.2 Hz, 2 H Oxetan); 4.22 (d, J = 7.0 Hz, 2 H Oxetan); 3.63 (m, 4H, OCH_2); 2.88 (s, 2H, OCH_2); 2.31 (s, 3H, CH_3); 1.78–1.20 (m, 14 H, 4 x CH_2 , 2 x CH_3).

Beispiel M3: Darstellung von 9,9-Bis(6-[(3-Methyloxetan)-3-yl)methoxy]-hexoxy}-2,7-dibromfluoren (M3)

In einem 250 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler wurden 1.44 g (60 mmol) NaH in 50 mL trockenem Toluol und 50 mL trockenem DMA suspendiert. Zu dieser Reaktionsmischung wurden 3.24 g (10 mmol) 2,7-Dibromfluoren und 5.57 g (21 mmol) (6'-Bromhexyloxy-3-methyl)-3-methyloxetan zugegeben und 1 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vorsichtig 1 mL H_2O mittels Pipette zugesetzt und dann 150 mL Et_2O zugegeben. Die organische Phase wurde mit 4 x 50 mL H_2O gewaschen, dann mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel in vacuo entfernt. Das reine Produkt erhielt man durch Säulenchromatographie (2-fach) an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat : Petrolether = 1 : 2. Ausbeute: 3.78 g (39%) viskoses Öl.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 0.65 (m, 4 H), 1.09 (m, 4 H), 1.27 (s, 6 H), 1.40 (m, 4 H), 1.89 (m, 4 H), 3.34 (t, J = 6.6 Hz, 4 H), 3.40 (s, 4 H), 4.31–4.47 (AA'BB'-System, J = 5.7 Hz, 8 H), 7.43–7.51 (AA'BB'-System, J = 8.1 Hz, 4 H), 7.43 (m, 2 H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 21.4 (CH_3), 24.0 (CH_2), 26.1 (CH_2), 29.8 (CH_2), 30.0 (CH_2), 40.3 (C_{quart}), 40.5 (CH_2), 56.0 (C_{quart}), 71.9 (CH_2), 76.4 (CH_2), 80.6 (CH_2), 121.6 (CH), 121.9 (CH), 126.5 (CH), 130.6 (C_{quart}), 139.5 (C_{quart}), 152.8 (C_{quart}). MS (70 eV, m/z (%)): 692 (M^+ , 100), 690 (50), 662 (12), 614 (12), 612 (11), 349 (14), 323 (30), 245 (10), 243 (10), 85 (38), 55 (23). IR (Film, KBr): = 3048 cm^{-1} , 2931, 2860,

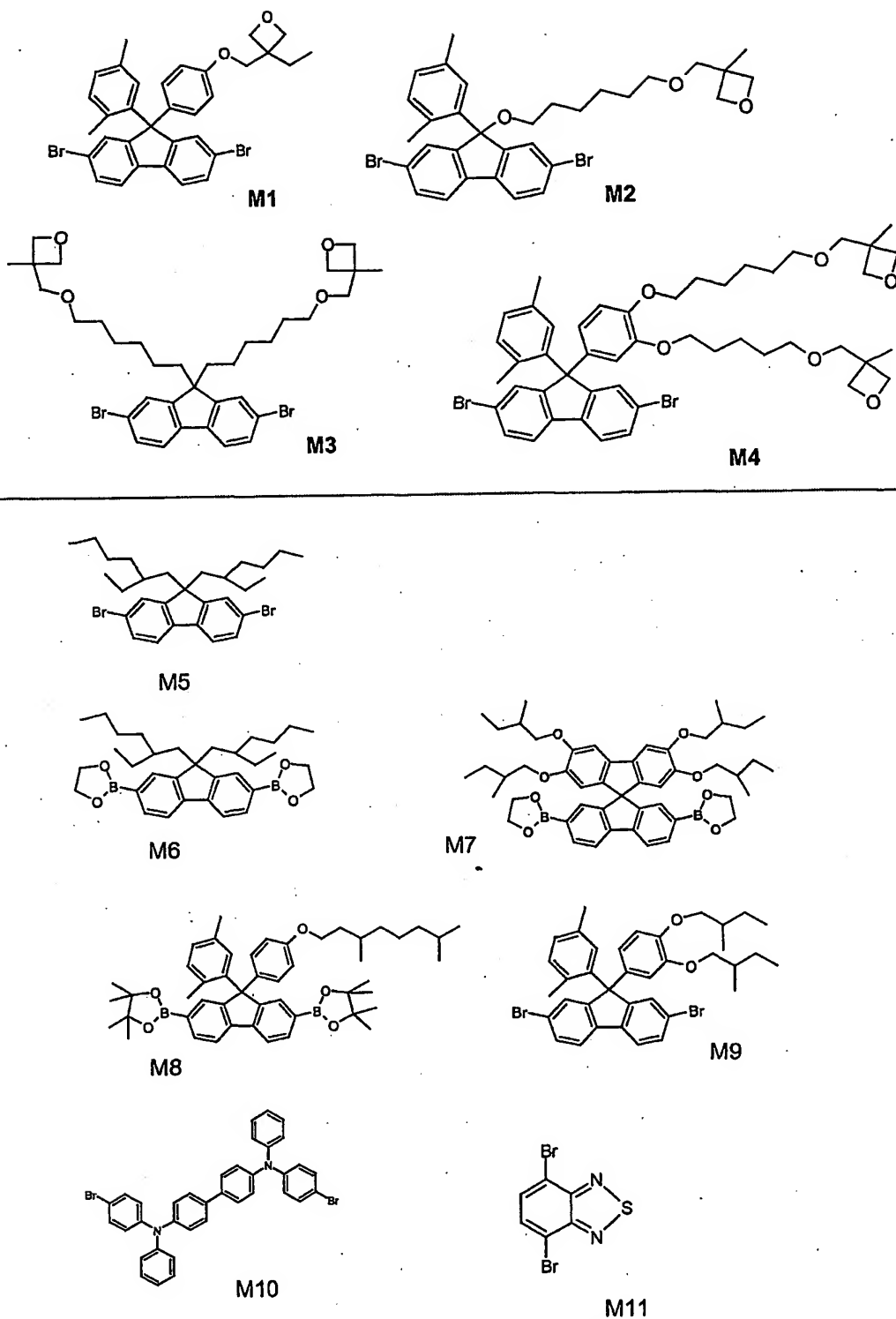
2797, 1598, 1570, 1450, 1416, 1398, 1378, 1264, 1117, 1061, 1004, 979, 940, 878, 835, 811, 741 666, 427. UV/vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) = 282 nm (26178), 303 nm (14170), 314 nm (18116). $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{O}_4$ (692.58): Ber.: C: 60.70, H: 6.99, Br: 23.07, Gef.: C: 61.24, H: 6.83, Br: 22.77.

Beispiel M4: Darstellung von Monomer M4 (Siehe Schema 1)

Die Darstellung von M4 erfolgte Analog M1 mit 2.2 eq (6'-Bromhexyloxy-3-methyl)-3-methyloxetan. Man erhielt nach analoger Aufarbeitung 56% M4 als farblosen Feststoff.

Die Strukturen der verwendeten erfindungsgemäßen Monomere M1–M4 sowie weiterer Monomere sind in Schema 1 zusammengefaßt:

28



Schema 1: Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Monomere M5–M11 ist in der nicht offengelegten Anmeldung DE 10114477.6 beschrieben.

Teil B: Herstellung der Polymere

Beispiel P1: Copolymerisation von Monomer M1, 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyloxy)phenyl]fluoren (M9), N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bisphenylbenzidin (M10) und 9-(3,7-dimethyloctyloxyphenyl)-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäurepinacolylester (M8) durch Suzuki-Reaktion (Polymer P1).

1.6237 g (2.400 mmol) 2,7-Dibrom-9-(2',5'-dimethylphenyl)-9-[3'',4''-bis(2-methyl-butyloxy)phenyl]fluoren (M9), 4.5281 g (6.00 mmol) 9-(3,7-dimethyloctyloxyphenyl)-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäurepinacolylester (M8), 0.7757g (1.200 mmol) N,N'-Bis(4-bromophenyl)-N,N'-bis(phenyl)benzidin (M10), 1.4842 g (2.400 mmol) Monomer M1, 5.80 g (25.2 mmol) $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 18 ml Toluol, 9 ml Wasser und 0.15 ml Ethanol wurden 30 min durch Durchleiten von N_2 entgast. Anschließend wurde 57mg (0.05 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ unter Schutzgas zugegeben. Die Suspension wurde unter N_2 -Überlagerung bei 87°C Innentemperatur (leichter Rückfluß) kräftig gerührt. Nach 4 Tagen wurden weitere 0.10 g 9-(3,7-dimethyloctyloxyphenyl)-9-(2,5-dimethylphenyl)fluoren-2,7-bisboronsäurepinacolylester zugesetzt. Nach weiteren 6 Stunden Erhitzen wurden 0.3 ml Brombenzol zugesetzt und noch 3 h zum Rückfluß erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 200 ml Toluol verdünnt, die Lösung wurde mit 200 ml 2%iger wäßriger NaCN 3h ausgerührt. Dabei hellte sich die Mischung nahezu vollständig auf. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen und durch Zusetzen in 800 ml Ethanol gefällt. Das Polymer wurde in 200 ml Chloroform 1h bei 40°C gelöst, über Celite filtriert und mit 250 ml MeOH ausgefällt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. In 200 ml THF/ 250 ml Methanol wurde ein weiteres Mal umgefällt, abgesaugt und bis zur Massenkonzanz getrocknet. Man erhielt 4.80 g (9.64 mmol, 80 %) des Polymeren P1 als leicht gelben Feststoff.

1H NMR ($CDCl_3$): 7.9–6.6 (m, Fluoren-H, Phenyl-H); 4.52 u 4.43 (2 x d, J ~ 8Hz, je 0.4 H, Oxetan H); 4.0–3.4 (3 x m, OCH_2), 2.20 (s, CH_2 -Ethyl, arom- CH_3); 1.9-0.7 (m, Alkyl H).

GPC: THF; 1 ml/min, PLgel 10 μ m Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI Detektion: $M_w = 77000$ g/mol, $M_n = 32000$ g/mol.

Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für P1 dargestellt. Die chemischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Es wurden auch einige Vergleichspolymere ohne Oxetaneinheiten dargestellt. Auch diese sind in der Tabelle mit aufgeführt. All diese Polymere wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist zum einen oben schon ausgeführt und wird detaillierter noch in Teil C beschrieben.

Auch die wichtigsten Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz) sind in der Tabelle mit aufgeführt. Im Falle der Polymere P1–P9 sind die chemischen und elektrooptischen Daten der unvernetzten Polymere gezeigt. Die Vernetzung ist ebenfalls in Teil C beschrieben.

Tabelle 1: Wichtige Kenndaten der untersuchten Polymere

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC*		Elektrolumineszenz**		
	Monom. 1	Monom. 2	Monom. 3	Monom. 4	M _w (·1000 g/mol)	M _n (·100 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff. [Cd/A]	Spannung bei 100Cd/m ² [V]
P1	20% M1	20% M9	10% M10	50% M8	77	32	468	1.1	7.5
P2	25% M2	25% M5	50% M6		56	29	476	1.0	7.9
P3	25% M3	25% M5	50% M6		43	18	478	1.2	7.2
P4	25% M4	25% M5	50% M6		65	33	476	1.1	7.0
P5	25% M4	15% M9	10% M10	50% M7	124	51	468	2.1	5.5
P6	25% M2	15% M9	10% M10	50% M7	134	54	466	2.2	5.4
P7	50% M1	50% M6			79	38	477	1.0	7.1
P8	50% M4	40% M7	10% M9		73	34	467	1.9	5.3
P9	30% M2	10% M11	10% M10	50% M8	81	38	550	6.5	4.9
V1	40% M9	10% M10	50% M8		79	33	469	1.1	7.8
V2	50% M5	50% M6			49	22	478	0.9	8.2
V3	40% M9	10% M10	50% M7		141	65	466	2.2	5.3

* GPC Messungen THF; 1 ml/min, Pgel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht

** Zur Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C

Teil C: Herstellung und Charakterisierung von LEDs, Vernetzung der erfindungsgemäßen Polymere:

Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses mußte natürlich im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepaßt werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode. PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs: Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol). Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4-25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 - 70°C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch einen 5µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400-6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300nm variiert werden. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt gedoptes PEDOT oder PANI aufgebracht. Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ba, Yb, Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in der Tabelle in Teil B zusammengefaßt.

Vernetzung:

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Polymere wurde durch folgende Prozedur erreicht:

Die Polymere wurden in Toluol Lösung (1.5%ig) mit 3% gew.% (bezogen auf Polymer) Photosäure (4-(Thio-phenoxyphenyl)diphenylsulfonium hexafluoroantimonat) versetzt und wie oben beschrieben unter N₂ gespincoated. Nach Trocknen des Films wurde durch Bestrahlung mit einer UV Lampe (10 W, 302 nm, 5 Min) vernetzt. Der Film wurde dann unter N₂ 3 Minuten bei 200°C getempert (Beispiel P1, 130°C für Beispiele P2–P9) und dann mit einer 10⁻⁴ molaren LiAlH₄ Lösung in THF behandelt.

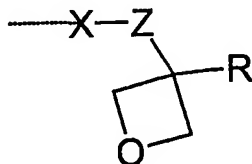
Die Device Daten für vernetztes und unvernetztes Polymer P1 sind in Figur 1 abgebildet. Die dabei gezeigten Werte wurden unter nicht optimierten Bedingungen (Kathode/Device Struktur) erhalten, sodaß die Absolutwerte der Effizienzen niedriger sind als in Tabelle 1.

Nachweis der Vernetzbarkeit und der Photostrukturierbarkeit:

Es wurde aus dem mit Photosäure (s.o.) versetzten Polymer P5 ein 50 nm dünner Film hergestellt und durch eine Kammstruktur mit 200 µm Zinken für 20 sec. belichtet. Der Film wurde 20 Sekunden bei 120°C getempert und der lösliche Teil dann mit THF abgewaschen. Das mit einem Profilometer erhaltene Profil (Figur 2) zeigt gute Übereinstimmung mit der belichteten Struktur.

Patentansprüche:

1. Niedermolekulare oder polymere organische Materialien zur Verwendung in elektronischen Anwendungen, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (A) ersetzt ist,



(A)

worin

- R eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können,
- Z für -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$ bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können,
- X eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$ bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können, und
- n eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10, insbesondere 3 oder 6, bedeutet,
- mit der Maßgabe, daß die Anzahl dieser Gruppen A durch die maximal verfügbaren, d.h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist.

2. Niedermolekulare oder polymere organische Materialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Elektrolumineszenz- bzw. Lasermaterialien wie

- A) Homo- oder Copolymere auf Basis von PPV oder Poly-Fluorenen oder Poly-Spiro
- B) Niedermolekulare Verbindungen mit 3-dimensionaler Spirobifluoren-Struktur,
- C) Niedermolekulare Verbindungen mit 3-dimensionale Triptycen-Struktur
- D) Niedermolekulare Verbindungen mit 2-dimensionaler Triphenylen-Struktur
- E) Derivate des Perylen-tetra-carbonsäure-diimids
- F) Derivate des Chinaciridons
- G) organische Lanthanoid-Komplexe
- H) Derivate des Aluminium-tris-chinoxalinats
- I) Oxadiazol-Derivate

oder um Lochleiter wie

- J) Polystyrole, Polyacrylate, Polyamide, Polyester, die Derivate des Tetra-arylbenzidins in der Seitenkette tragen,
- K) Niedermolekulare Verbindungen mit 2-dimensionaler Triphenylen-Struktur

oder um Elektronenleiter wie

- L) Derivate des Aluminium-tris-chinoxalinats
- M) Oxadiazol-Derivate

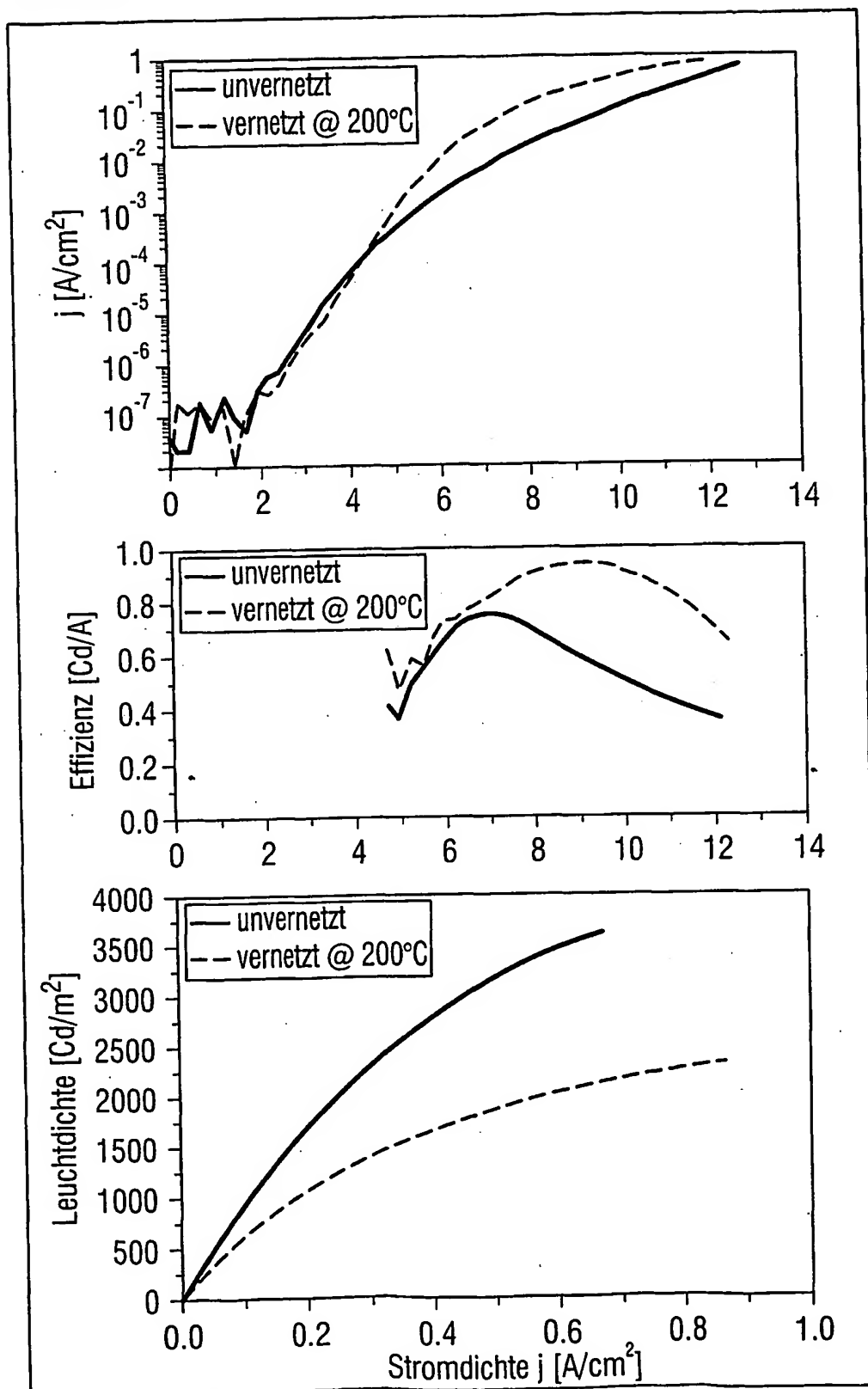
handelt.

3. Materialien gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Oxethangruppe gemäß Formel (A) durch das molare Verhältnis von Oxetan-Ringen bezogen auf die Gesamtheit von organischen Ringen, einschließlich der Oxetan-Ringe in der jeweiligen Struktur zwischen 0,01 bis 0,6 beträgt.

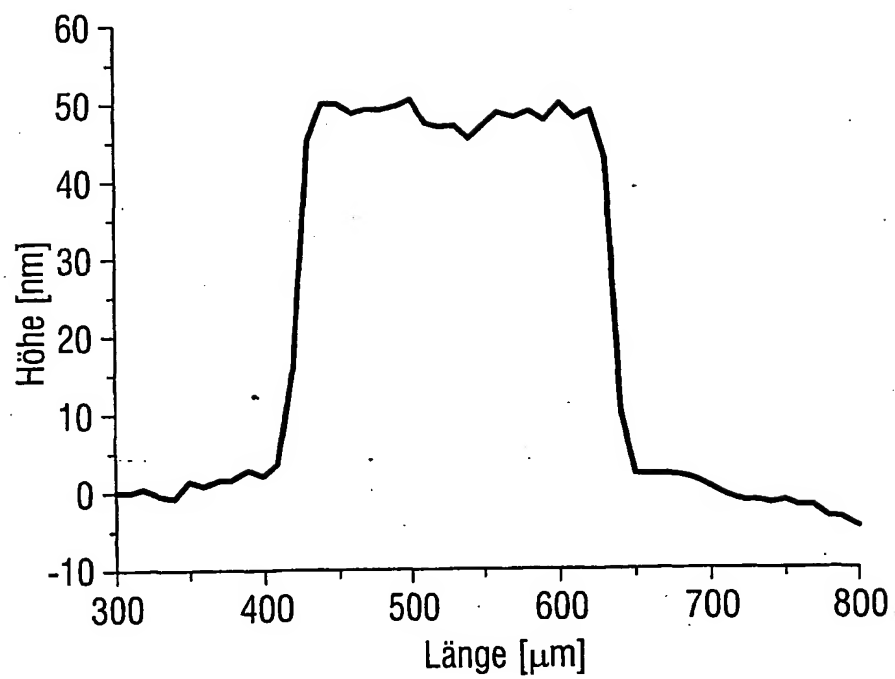
4. Verwendung der Materialien gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von strukturierten Leuchtdioden, Lasern, Solarzellen, Wellenleitern oder integrierten Schaltkreisen.

5. Strukturierte organische Elektronik-Vorrichtung, mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten aus einem oder mehreren der Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wurde.
6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische Leuchtdioden, Laser, Wellenleiter, Solarzellen oder organische Schaltkreise handelt.
7. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Schichten unterschiedliche Brechungsindices aufweisen.
8. Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger organischer Elektronik-Vorrichtung, mit zwei oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten aus einem oder mehreren der Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, durch Aufbringen einer diskreten Schicht des aktiven Materials und dessen nachfolgender Vernetzung, Aufbringen einer weiteren aktiven Schichten aus einem oder mehreren der Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und nachfolgender Vernetzung, gegebenenfalls Wiederholung der vorstehenden Schritte zum Aufbau der gewünschten Anzahl von Schichten.

1 / 2

Fig. 1

2/2

Fig. 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10129 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 61/00.
C09K 11/06, H05B 33/14, H01L 51/20, B41M 5/24

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]: 65926 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09176

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2001 (01.08.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEERHOLZ, Klaus
[DE/DE]: Plinganserstrasse 114b, 81369 München (DE).
BAYERL, Michael [DE/DE]: Westring 15, 85586 Poing
(DE). BIELEFELDT, Florian [DE/CH]: Homburg-
erstrasse 28, CH 4052 Basel (CH). BRAIG, Thomas
[DE/DE]: Strelitzerstrasse 8, 80809 München (DE).
GROSS, Markus [DE/DE]: Keltenstrasse 2, 82054 Sauer-
lach (DE). MÜLLER, David [DE/DE]: Osterwaldstrasse

(25) Einreichungssprache: Deutsch

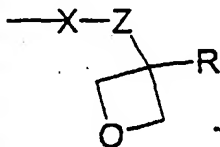
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 37 391.7 1. August 2000 (01.08.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MATERIALS THAT CAN BE STRUCTURED, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: STRUKTURIERBARE MATERIALIEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VER-
WENDUNG



(A)

(57) Abstract: The invention relates to low-molecular or polymeric organic materials wherein at least one H atom is replaced by a group of the formula (A), wherein R is a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxyalkyl, alkoxy or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, Z represents -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- or a bivalent group $-(CR_1R_2)_n$, wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl,

alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and wherein one or more non-neighboring C atoms may be replaced by -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, X represents a bivalent group $-(CR_1R_2)_n$, wherein R1 and R2 independently represent hydrogen, a straight-chain, branched or cyclic alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or thioalkoxy group having 1 to 20 C atoms, C4-C18 aryl, C2-C10 alkenyl, wherein one or more hydrogen atoms may be replaced by halogen, such as Cl and F, or CN, and n represents an integer between 1 and 20, preferably between 3 and 10, and particularly between 3 or 6, with the proviso that the number of the groups A is limited by the H atoms that are maximally available, that means that can be maximally substituted. The invention further relates to the use of said compounds for producing optionally multilayer structured light-emitting diodes, lasers, solar cells, waveguides or integrated circuits.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind niedermolekulare oder polymere organische Materialien, bei denen mindestens ein H-Atom durch eine Gruppe der Formel (A) ersetzt ist, worin R eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkoxy- oder Thioalkoxy-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F, oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO-, ersetzt sein können. Z für -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- oder eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$, bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkyl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können und ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S-, -CO-, -COO-, -O-CO- ersetzt sein können. X eine bivalente Gruppe $-(CR_1R_2)_n$, bei der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl oder Thioalkyl-Gruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, C4-C18-Aryl, C2-C10-Alkenyl bedeuten, bei denen ein oder mehrere Wasserstoffe durch Halogen, wie Cl und F oder CN ersetzt sein können, und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10, insbesondere 3 oder 6, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Anzahl dieser Gruppen A durch die maximal verfügbaren, d.h. substituierbaren H-Atome begrenzt ist, sowie deren Verwendung zur Herstellung von gegebenenfalls mehrschichtigen strukturierten Leuchtdioden, Lasern, Solarzellen, Wellenleitern oder integrierten Schaltkreisen.

WO 02/10129 A3



65, 80805 München (DE). NUYKEN, Oskar [DE/DE];
Ignaz-Günther-Strasse 12, 81927 München (DE). SPRE-
ITZER, Hubert [DE/DE]: Bruno-Taut-Strasse 20, 68519
Viernheim (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(74) Anwälte: DORR, Klaus, usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 20. Juni 2002

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G61/00 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20 B41M5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09K H05B H01L B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T.BRAIG, D.C.MÜLLER, M.GROSS, K.MEERHOLZ, O.NUYKEN: "Crosslinkable hole-transporting polymers by palladium catalyzed C-N-coupling reaction" MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 21, no. 9, June 2000 (2000-06), pages 583-589, XP002193425 page 584, paragraphs 2,3 page 585	1,2,4,8
X	M.S.BAYERL, T.BRAIG, O.NUYKEN, D.C.MÜLLER, M. GROSS, K.MEERHOLZ: "Crosslikable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating" MACROMOL. RAPID COMMUN., vol. 20, 1999, pages 224-228, XP002193426 page 225, paragraph 3	1,2,4,8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2002

Date of mailing of the international search report

09/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/09176

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 53510 A (PICHLER KARL ;BRIGHT CHRISTOPHER (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB)) 26 November 1998 (1998-11-26) page 6, paragraph 1 page 7, paragraph 3 -----	1-8
A	WO 96 19792 A (UNIV PRINCETON) 27 June 1996 (1996-06-27) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09176

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9853510	A	26-11-1998	WO 9853510 A1	26-11-1998
WO 9619792	A	27-06-1996	US 5707745 A	13-01-1998
			AU 690413 B2	23-04-1998
			AU 4509396 A	10-07-1996
			BR 9510076 A	30-12-1997
			CA 2206769 A1	27-06-1996
			CN 1293425 A	02-05-2001
			CN 1291068 A	11-04-2001
			CN 1170383 A	14-01-1998
			DE 19581862 T0	11-12-1997
			EP 1119059 A2	25-07-2001
			EP 0808244 A2	26-11-1997
			ES 2117590 A1	01-08-1998
			FI 972176 A	17-07-1997
			FR 2728082 A1	14-06-1996
			FR 2732480 A1	04-10-1996
			FR 2732481 A1	04-10-1996
			GB 2313478 A , B	26-11-1997
			IT MI952610 A1	13-06-1996
			JP 10503878 T	07-04-1998
			JP 2001273979 A	05-10-2001
			NO 972706 A	11-08-1997
			PL 320750 A1	27-10-1997
			RU 2160470 C2	10-12-2000
			WO 9619792 A2	27-06-1996
			US 2001014391 A1	16-08-2001
			US 5703436 A	30-12-1997
			US 5721160 A	24-02-1998
			US 5757026 A	26-05-1998
			US 2001000005 A1	15-03-2001
			US 6264805 B1	24-07-2001
			US 6030700 A	29-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09176

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G61/00 C09K11/06 H05B33/14 H01L51/20 B41M5/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09K H05B H01L B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	T.BRAIG, D.C.MÜLLER, M.GROSS, K.MEERHOLZ, O.NUYKEN: "Crosslinkable hole-transporting polymers by palladium catalyzed C-N-coupling reaction" MACROMOL. RAPID COMMUN., Bd. 21, Nr. 9, Juni 2000 (2000-06), Seiten 583-589, XP002193425 Seite 584, Absätze 2,3 Seite 585	1,2,4,8
X	M.S.BAYERL, T.BRAIG, O.NUYKEN, D.C.MÜLLER, M. GROSS, K.MEERHOLZ: "Crosslinkable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating" MACROMOL. RAPID COMMUN., Bd. 20, 1999, Seiten 224-228, XP002193426 Seite 225, Absatz 3	1,2,4,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/09176

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 53510 A (PICHLER KARL ;BRIGHT CHRISTOPHER (GB); CAMBRIDGE DISPLAY TECH (GB)) 26. November 1998 (1998-11-26) Seite 6, Absatz 1 Seite 7, Absatz 3 ----	1-8
A	WO 96 19792 A (UNIV PRINCETON) 27. Juni 1996 (1996-06-27) das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALF[®] RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 01/09176

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9853510 A	26-11-1998	WO 9853510 A1	26-11-1998
WO 9619792 A	27-06-1996	US 5707745 A	13-01-1998
		AU 690413 B2	23-04-1998
		AU 4509396 A	10-07-1996
		BR 9510076 A	30-12-1997
		CA 2206769 A1	27-06-1996
		CN 1293425 A	02-05-2001
		CN 1291068 A	11-04-2001
		CN 1170383 A	14-01-1998
		DE 19581862 T0	11-12-1997
		EP 1119059 A2	25-07-2001
		EP 0808244 A2	26-11-1997
		ES 2117590 A1	01-08-1998
		FI 972176 A	17-07-1997
		FR 2728082 A1	14-06-1996
		FR 2732480 A1	04-10-1996
		FR 2732481 A1	04-10-1996
		GB 2313478 A ,B	26-11-1997
		IT MI952610 A1	13-06-1996
		JP 10503878 T	07-04-1998
		JP 2001273979 A	05-10-2001
		NO 972706 A	11-08-1997
		PL 320750 A1	27-10-1997
		RU 2160470 C2	10-12-2000
		WO 9619792 A2	27-06-1996
		US 2001014391 A1	16-08-2001
		US 5703436 A	30-12-1997
		US 5721160 A	24-02-1998
		US 5757026 A	26-05-1998
		US 2001000005 A1	15-03-2001
		US 6264805 B1	24-07-2001
		US 6030700 A	29-02-2000